

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-006102

(43)Date of publication of application : 10.01.1990

(51)Int.Cl.

B27K 3/34
A01N 47/06
B27K 3/36
// (A01N 47/06
A01N 43:653)

(21)Application number : 01-050237

(71)Applicant : JANSSEN PHARMACEUT NV

(22)Date of filing : 03.03.1989

(72)Inventor : ALEX RAYMOND ALBERT
BARUTSUKE
ITO MINORU

(30)Priority

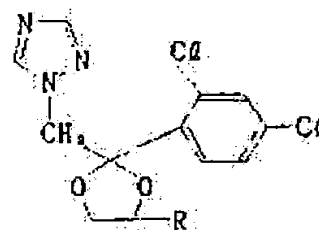
Priority number : 63 52763 Priority date : 08.03.1988 Priority country : JP

(54) SYNERGISTIC TIMBER ANTISEPTIC COMPOSITION CONTAINING 1-((2-(24-DICHLOROPHENYL)-13-DIOXOLANE-2-IL)METHYL)-1H-124-TRIAZOLE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a timber antiseptic composition for antiseptically treating a timber or timber product by incorporating as active component (E)-1-brom-3-ethoxycarbonyloxy-1,2-diiodo-1-propane, a specific compound or its acid addition salt, and coating the timber or timber product with it or introducing it.

CONSTITUTION: As a first active component, a triazole derivative or its acid addition salt having a formula is, for example, contained and as a second active component, (E)-1-brom-3-ethoxycarbonyloxy-1,2-diiodo-1-propane is contained in combination with other component. The compound of the formula contains a basicity to form a salt. This salt state is a salt obtained by bringing the compound of a formula I into contact with an acid, an organic acid, a hydrochloric acid or the like or similar acid. In the formula, R is a hydrogen or 1-3C alkyl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-6102

⑤Int.Cl.⁵B 27 K 3/34
A 01 N 47/06
B 27 K 3/36

識別記号

B B A A
A
B B A

庁内整理番号

6754-2B
6779-4H
6754-2B※

⑬公開 平成2年(1990)1月10日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑭発明の名称 1-[[2-(2,4-ジクロロフェニル)-1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル]-1H-1,2,4-トリアゾール誘導体
を含有する相乗的木材防腐組成物

⑮特 願 平1-50237

⑯出 願 平1(1989)3月3日

優先権主張 ⑰昭63(1988)3月8日⑱日本(JP)⑲特願 昭63-52763

⑳発 明 者 アレックス・レイモン ベルギー国ビー-2152-リレ・ベウルク 80
ド・アルバート・バル
ツケ

㉑出 願 人 ジャンセン・ファーマ ベルギー国ビー-2340-ビールセ・トウルンホウトセベー
シユーチカ・ナムロ ク 30
ーゼ・フエンノートシ
ヤツブ

㉒代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

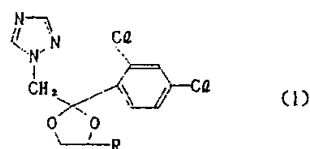
明 細 書

1. 発明の名称

1-[[2-(2,4-ジクロロフェニル)-
1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル]-
1H-1,2,4-トリアゾール誘導体を含
有する相乗的木材防腐組成物

2. 特許請求の範囲

1. 活性成分として、(E)-1-ブロム-3-
エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード
-1-プロペンと式



式中、Rは水素又はC₁-C₄アルキルである、
の化合物又はその酸付加塩を含有して成る木材防
腐組成物。

2. 木材防腐において同時に又は個別に又は引
き続いて使用するための組み合わせとして特許請
求の範囲第1項に記載の式(1)化合物と(E)-

1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,
2-ジヨード-1-プロペンを含有する製品。

3. 特許請求の範囲第1項に記載の式(1)の化
合物と(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボ
ニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンを
木材又は木材製品に施布するが又は導入すること
より成る木材又は木材製品を防腐する方法。

4. 特許請求の範囲第1項記載の組成物を木材
又は木材製品に施布するか又は導入することより
成る木材又は木材製品を防腐する方法。

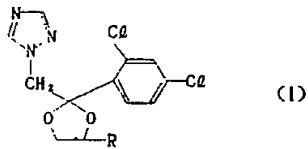
3. 発明の詳細な説明

今日まで、抗微生物性を持ったいくつかの化合物
が微生物により引き起こされる腐朽(decay)から
木材を保護することができる剤、即ち木材防腐剤
として記載されてきた。

木材防腐剤として無機化合物が使用されたが、
もっと最近では、好ましい剤は、例えば特許公開
公報56-14503号に対応するヨーロッパ特
許第38,109号に記載のアゾール類の如き有
機化合物である。

全く意外なことに、或る種の1-[[2-(2,4-ジクロロフェニル)-1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル]-1H-1,2,4-トリアゾール誘導体は(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンと組み合わせると相乗的活性を示すことが見出された。

故に、本発明は、第1活性成分として、式、



(式中、Rは水素又はC₁-C₃アルキルである)を有するトリアゾール誘導体又はその酸付加塩及び第2活性成分として(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンを1種又は1種より多くの担体及び所望により他の成分と組み合わせる含有する相乗性木材保護(又は防腐)組成物に関する。

前記定義に使用された“C₁-C₃アルキル”とい

好ましくは、基Rは水素であり、この場合には式(I)の化合物は1-[[2-(2,4-ジクロロフェニル)-1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル]-1H-1,2,4-トリアゾールであり、総称的にアザコナゾール(azaconazole)と呼ばれている。又は好ましくは、Rはn-プロピルであり、この場合には、化合物は1-[[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-n-プロピル]-1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル]-1H-1,2,4-トリアゾールであり、総称的にプロピコナゾール(propiconazole)と呼ばれる。両方の化合物は、抗菌剤(antifungal agent)として、日本特許第1,344,254号及び第1,364,890号に対応する米国特許第4,079,062号に記載されておりそして現在木材防腐剤又は抗菌剤(anti-fungal)として広く使用されている。

更に前記した如き(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンは例えば木材防腐剤における殺菌剤(fungicide)として使用される。この化合物、そ

う用語は、メチル、エチル、イソプロピル及びn-プロピルを包含する。

式(I)の化合物は塩基性を有し、それ故塩を形成することができる。この塩は本発明の範囲内に包含されることを意図する。このような塩形態は、例えば、式(I)の化合物を酸、例えば、無機酸、例えばハロゲン化水素酸、例えば塩化水素酸、臭化水素酸等、及び硫酸、硝酸、リン酸等、又は有機酸、例えば、酢酸、ヒドロキシ酢酸、プロパン酸、2-ヒドロキシプロパン酸、2-オキソプロパン酸、エタン二酸、プロパン二酸、ブタン二酸、(Z)-2-ブテン二酸、(E)-2-ブテン二酸、2-ヒドロキシブタン二酸、2,3-ジヒドロキシブタン二酸、2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、4-メチルベンゼンスルホン酸、シクロヘキサンスルファミン酸、2-ヒドロキシ安息香酸、4-アミノ-2-ヒドロキシ安息香酸及び同様な酸と接触させることにより得られる塩である。

の製造及び性質は、特許公開公報56-15240に対応する米国特許第4,487,781号に記載されている。

本発明に従う組成物中の両活性成分の量は、木材防腐における相乗的抗菌効果が得られるような量である。

本発明の組成物における式(I)の活性成分及び(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンの重量比は比較的広い範囲で変わることができるが、一般に意図する用途に依存する。しかしながら、前記2つの成分の割合は、50:1乃至1:50、更に特定のには20:1乃至1:20であることができることを意図する。好ましくは、この割合は10:1乃至1:10、特に8:1乃至1:8、更に好ましくは5:1乃至1:5である。活性成分(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンと式(I)の活性成分との最も好ましい重量比は、10:1乃至1:1、特に8:1乃至1:1、更に特定の

は5:1乃至1:1である。

式(I)の化合物及びその酸付加塩は、木材に(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンを施す前、施している間又は施した後に施すことができる。但し、(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンの施用に対する式(I)の化合物の施用の時間は、両活性成分が相乗的に作用することを許容するような条件下のものとする。故に本発明は、木材防腐に同時に又は個別に又は引き続いて使用するための組み合わせとして前記式(I)の化合物及び(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンを含有する製品も包含する。このような製品は、例えば、前記した式(I)の化合物の適当な処方を含む容器と、(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンの適当な処方を含む容器を含んで成るキットであることができる。このような適当な配合は、両活性成分

物質に相当するであろう。

本発明の組成物は固体又は液体であることができ、この固体形態は粉剤(dusts)及び水和剤(wettable powders)を含んで成りそしてこの液体形態は有機溶媒及び／又は水中の活性成分の濃縮物を含んで成る。

固体形態(粉剤、水和剤)を製造するために、活性成分を固体担体と混合する。担体物質としては、例えば、カオリン、タルク、ボール(bolus)、黄土(loess)、白亜、石灰石、チョークグラベル(chalk gravel)、アタパルジャイト、ドロマイト、けいそう土、沈降ケイ酸、アルカリ土金属ケイ酸塩、ナトリウム及びカリウムアルミニウムシリケート(長石及びマイカ)、硫酸カルシウム及びマグネシウム、酸化マグネシウム及びそれらの相互の混合物を使用することができる。

これらの混合物に、例えば活性成分の表面付着性を改良することができ及び／又はより良好な湿潤性(湿潤剤)及び分散性(分散剤)を確実にすることができる、活性成分の安定剤及び／又は非

を含有する組成物について後記する配合と同じ性質のものである。

本発明に従う相乗的組成物は、適当な担体及び所望により他の成分と両活性成分を混合することにより得られる。本発明に使用するのに好適な担体及び他の成分は、一般に木材防腐配合物の製造に使用されるものである。木材防腐配合物の製造に通常の熟練を持った者は、意図する用途に依存して、本発明に従う組成物に使用するための適当な担体及び所望により他の成分(1種又は1種より多くの)を容易に選択することができる。

本発明に従う組成物に使用するための前記担体及び所望による他の添加剤は、種々の目的を有することができる、例えば、それらは前記組成物の安定化に寄与することができ及び／又は特定の用途に前記組成物を使用するのに適当のものでありうる。適当な担体及び添加剤は固体又は液体であることができそして、例えば、天然又は再生無機物質、溶媒、分散剤、乳化剤、湿潤剤、接着剤、増粘剤又は結合剤の如き配合技術で普通使用され

イオン性、アニオン性及びカチオン性の活性な物質を加えることができる。

下記の物質、例えば、オレイン／石灰石混合物、セルロース誘導体(メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース)、アルキル基中に8個乃至9個の炭素原子を有しそして分子当たり5個乃至15個のエチレンオキサイド単位を有するモノー及びジアルキルフェノール類のヒドロキシエチレングリコールエーテル類、リグニンスルホン酸類及びそれらのアルカリ金属塩及びアルカリ土金属塩、ポリエチレングリコールエーテル類(カーボワックス)、脂肪アルコール部分に8個乃至18個の炭素原子を有しそして分子当たり5個乃至20個のエチレンオキサイド単位を有する脂肪アルコールポリグリコールエーテル類、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの縮合生成物、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール類、尿素／ホルムアルデヒド縮合生成物及びラテックス製品を使用することができる。

水に分散可能な濃縮物、即ち、水和剤、ベース

ト及び乳化可能な濃縮物は、水で所望の濃度に希釈することができる剤を表す。それらは活性成分、担体、場合により活性成分の安定剤、表面活性物質及び発泡防止剤及び場合により溶媒から成る。

水和剤及びペーストは、活性成分と分散剤及び粉末状担体を適当な装置で所望の均一度になるまで混合及び粉碎することによって得られる。固体形態について述べたのと同じ担体を使用することができる。多くの場合に、いくつかの担体の混合物を使用するのが有利である。分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性又は非イオン性製品、例えば下記のものを使用することができる。

アルキル鎖に8個乃至18個の炭素原子を有する硫酸化脂肪族アルコール類、例えば、硫酸化ラウリルアルコール、オレイルアルコール又はやし油、

脂肪基に8個乃至20個の炭素原子を含むC₁₈-C₂₀アルキルエステル類の硫酸化不飽和脂肪酸類、例えば、オレイン酸又はリシノール酸及びこのような脂肪酸を含む油、例えばびまし油、

各々8個乃至22個の炭素原子を有する脂肪アミン、脂肪酸、脂肪アミドもしくは脂肪アルコール又は少なくともC₁₂-C₁₈アルキル基、ベンジル基もしくはフェニル基で更に置換されているフェノール類又は3個乃至6個の炭素原子を有する三価乃至六価アルカノール類とエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド1-60モルの付加生成物との反応により形成される酸性エステル類、

ジアミン又はポリアミンとC₁₂-C₁₈脂肪酸の反応生成物の塩、例えばステアリン酸-N-(β-アミノエチル)アミド又はN-オレオイルトリエチレントトラミンの塩化物、硫酸塩、アルキルサルフェート、酢酸塩、乳酸塩及びクエン酸塩、

好ましくは5-80モルのアルキレンオキシド、特にエチレンオキシド、その際個々のエチレンオキシド単位はステリルオキシド及び／又はプロピレンオキシドの如き置換されたエポキシドにより代替されていてもよい、と、8個乃至22個の炭素原子を有する高級不飽和又は飽和

アルキル鎖に8個乃至20個の炭素原子を含むアルキルスルホネート類、例えば、ドデシルスルホネート、

少なくとも6個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル鎖を持ったアルキルアリアルスルホネート類、例えば、ノニル-又はドデシルベンゼンスルホネート類又は3,7-ジイソブチルナフタレンスルホネート類、

ポリカルボン酸エステル類のスルホネート類、例えばジオクチルスルホスクシネート、

石鹼として示される10個乃至20個の炭素原子を有する脂肪酸のアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩、例えば、コロホニウム塩、

ポリアルコール類のエステル、特に、12個乃至18個の炭素原子を有する脂肪酸のモノ-又はジグリセライド類、例えば、ラウリン酸、ステアリン酸又はオレイン酸のモノグリセライド類、

例えばマレイン酸、マロン酸、シュウ酸又はコハク酸の如き有機ジカルボン酸、又はリン酸もしくは特に硫酸の如き好ましくは多塩基性無機酸と、

脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪アミン又は脂肪アミドとの又はフェニルフェノールもしくはアルキル基が少なくとも4個の炭素原子を有するアルキルフェノール類との付加生成物、

プロピレンオキシド、特にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの縮合生成物、及びC₁₂-C₁₈脂肪酸と少なくとも1つのヒドロキシ-C₁₂-C₁₈アルキル又はC₁₂-C₁₈アルキルオキシ-C₁₂-C₁₈アルキル基により置換されている一級アミン又は二級アミンとの反応生成物又はヒドロキシアルキルアミン対脂肪酸の割合が1:1及び1より大、例えば1.1:1乃至2:1であることができるように転化が行なわれる前記ヒドロキシアルキル基含有反応生成物のアルキレンオキシド-付加生成物。

発泡防止剤としては、例えばシリコーンオイルを使用することができる。

溶液、乳化可能な濃縮物又はペーストのような液状体を製造するために、活性成分を、適当な割合で、更なる添加剤、例えば分散剤又は乳化剤を

含有することができる溶媒又は分散剤中に溶解又は分散又はそれぞれ乳化させる。

有機溶媒中のそれらの溶解度から、この活性物質は非水性媒体中の用途にもよく適している。それにより保護されるべき材料は溶液で含浸させることができる。有機溶媒としては、脂肪族及び芳香族炭化水素、それらの塩素化誘導体、酸アミド、鉱油、アルコール、エーテル、グリコールエーテル、例えば、塩化メチレン、プロピレングリコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、N,N-ジメチルホルムアミドをそれ自体で又は相互の混合物として使用することができ、それに分散剤（例えば硫酸化ひまし油、脂肪アルコールサルフェート等の如き乳化剤）及び／又は他の添加剤を加えることができる。

特に好ましい配合物は、適当な量の適当な溶媒、適当な可溶化剤及び両活性成分を含有し水で希釈可能な木材防腐液を含んで成る。好ましくは、溶媒10-80%、可溶化剤20-80%が使用される。

テル2-ヒドロキシ酢酸エステルである。

前記水で希釈可能な木材防腐性液体は、これらの液体と主として水性媒体とを混合することによって殆ど瞬間的に均一な又は準均一な溶液が形成されるという利点を有する。更に、これらの溶液は、常温即ち15℃乃至35℃の温度でのみならず減少した温度でも非常に高い物理的安定性を有する。0℃以下でのこの水性溶液の数サイクルの結晶化及びその後の常温での貯蔵の後ですら、物理的安定性はマイナスの影響を受けない。均一な溶液は、木材中へのこの溶液の高度の浸透と共に木材表面の良好な湿潤化も兼ね備え、これは木材による溶液の高い取り込みをもたらす、従って処理された木材の所望の防腐をもたらす。更に、水性溶液の均一な取り込みにより、木材防腐液及び得られる水性溶液は、例えば、含浸又は浸漬法の如き遍脱法の可能性を必要とする処理技術に特に有用である。

更に、木材防腐液により形成される溶液は、例えば、比較的高い引火点、環境及び健康及び作業

この水で希釈可能な木材防腐剤液に使用されるべき好ましい可溶化剤は、

i) エチレンオキシド1-60モルと少なくとも1つのC₁-C₁₈アルキル基で更に置換されているフェノール1モルとの付加生成物及び

ii) エチレンオキシド1-60モルとひまし油1モルとの付加生成物、から選ばれる。

最も好ましい可溶化剤は

i) エチレンオキシド1-60モルとノニルフェノール又はオクチルフェノール1モルとの付加生成物及び

ii) エチレンオキシド1-60モルとひまし油1モルとの付加生成物、から選ばれる。

前記好適な溶媒は活性成分を十分に可溶化しそして可溶化剤と一緒にあって、主として水性媒体と均一に混和性あるという要件を満たすべきである。

好ましい溶媒は2-ブトキシエタノール及びブ

者の安全に対して有利な影響を及ぼす減少した毒性、刺激が無いこと等の如き、主として水性媒体に特徴的な利点と共に前記した利点を兼ね備えている。

液体配合物、特に水性又はアルコール性配合物の場合には、アニオン性、カチオン性又は中性タイプの適当な表面活性剤を加えることが推奨される。このような表面活性剤は、水和剤及びベーストの説明で挙げられた特定の分散剤から選ぶことができる。特に該表面活性剤はカチオン型であり、更に特定のには、該表面活性剤は第四級アンモニウム塩又は第四級アンモニウム塩の混合物である。このような第四級アンモニウム表面活性剤は、例えば、随意にハロ、フェニル、置換フェニル又はヒドロキシにより置換されていてもよい4個の炭化水素基を持ったアンモニウム塩より成る。上記炭化水素基は特にアルキル又はアルケニル基である。それらは、脂肪酸又は脂肪アルコール由来のものであってもよく、例えばセチル、ラウリル、パルミチル、ミリスチル、オレイル等であること

ができ、又は加水分解物(hydrosylates)形態のやし油、獣脂油、大豆油又はそれらの水素化体等の由来のものであることができる。

このような第四級アンモニウム塩の例としては、トリメチルアルキルアンモニウムハライド型、例えば、トリメチルデシルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、トリメチルトローアンモニウムクロライド、トリメチルオレイルアンモニウムクロライド、又はジメチルアルキルベンジルアンモニウム型、例えば、ジメチルデシルベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルドデシルベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルヘキサデシルベンジルアンモニウムクロライド、(普通は“セタルコニウムクロライド”として命名されている)、ジメチルオクタデシルベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルココベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルトロー(tallow)ベンジルアンモニウムクロライド、及び特に“ベンザルコニウムクロライド”として良く知られているジメチルC₁₈アルキルベンジルア

物性化合物、例えば、抗微生物剤、殺虫剤等の如き有用な活性を持った他の化合物と組み合わせて使用することもできる。活性物質と組み合わせて使用することができる抗微生物剤としては、下記の種類の製品が考えられる。

フェノール誘導体、例えば、3,5-ジクロルフェノール、2,5-ジクロルフェノール、3,5-ジブロムフェノール、2,5-ジブロムフェノール、2,5-(又は、3,5)-ジクロル-4-ブロムフェノール、3,4,5-トリクロルフェノール、塩素化ハイドロジフェニルエーテル類、例えば、2-ヒドロキシ-3,2',4'-トリクロルジフェニルエーテル、フェニルフェノール、4-クロル-2-フェニルフェノール、4-クロル-2-ベンジルフェノール、ジクロロフェン(dichlorophene)、ヘキサクロロフェン(hexachlorophene)、アルデヒド類、例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、サリチルアルデヒド、アルコール類、例えば、フェノキシエタノール、抗微生物活性カルボン酸類及びそれらの誘導体、有機

ンモニウムクロライド混合物;ジメチルジアルキルアンモニウムハライド類、例えば、ジメチルジオクチルアンモニウムクロライド、ジメチルジデシルアンモニウムクロライド、ジメチルジココアンモニウムクロライド、ジメチルジタロー(ditallow)アンモニウムクロライド、ジメチルオクチルデシルアンモニウムクロライド、ジメチルドデシルオクチルアンモニウムクロライド、ジメチルジ水素化タロー(dihydrogenated tallow)アンモニウムクロライドである。

第四級アンモニウム塩の前記列举において使用された用語“ココ”(coco)、“タロー”(tallow)、及び“水素化タロー”(hydrogenated tallow)は、やし油、獣脂油、又は水素化獣脂油の加水分解物(hydrosylates)由来の炭化水素基を示す。前記第四級アンモニウム表面活性剤と活性成分(1)との重量比は、1:1乃至10:1である。該比が約5であるとき、優れた結果が得られる。

本発明の組成物においては、活性物質を、殺生

金属化合物、例えば、トリブチル錫化合物、ヨウ素化合物、例えば、ヨードフォアール類(iodophores)、ヨードニウム化合物(iodonium compounds)、モノー及びポリアミン類、例えば、ドデシルアミン又は1,10-ジ(n-ヘプチル)-1,10-ジアミノデカン、スルホニウム化合物及びホスホニウム化合物、メルカプト化合物及びそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土金属塩及び重金属塩、例えば、2-メルカプトピリジン-N-オキサイド及びそのナトリウム塩及び亜鉛塩、3-メルカプトピリダジン-2-オキサイド、2-メルカプトキノキサリン-1-オキサイド、2-メルカプトキノキサリン-N-オキサイド、及びこれらのメルカプト化合物の対称ジスルフィド類、尿素、例えば、トリブロム-もしくはトリクロルカルバニリド、ジクロルトリフルオルメチル-ジフェニル尿素、トリブロムサリチルアニリド、2-ブロム-2-ニトロ-1,3-ジヒドロキシプロパン、ジクロルベンゾキサゾン、クロルヘキシジン、イソチアゾン及びベンゾイソチ

アゾロン誘導体。

式(1)のアゾール類と組み合わせて使用することができる殺虫剤としては下記の種類の製品を考えることができる。

天然起源の殺虫剤、例えば、ニコチン、ロテノン、除虫菊(ピレスラム)(pyrethrum)等、塩素化炭化水素、例えば、リンデン(lindane)、クロルデン(chlordane)、エンドスルファン(endosulfan)等、有機リン化合物、例えば、ダイアジノン、パラチオン、ジクロールボス(dichlorvos)、ジメトエート(dimethoate)等、カルバメート類、例えば、カルバリル(carbaryl)、アルディカルブ(aldicarb)、メチオカルブ(methiocarb)、プロボクスール(propoxur)等、生物学的殺虫剤、例えば、バチルス・スリンジエンシス(*Bacillus thuringiensis*)起源の生成物、合成ピレスロイド類、例えば、ベルメスリン(permethrin)、アレスリン(allmethrin)、シベルメスリン(cypermethrin)、ハロスリン(halothrin)等。

本発明に従う組成物で防腐することができる木

属の種(*Alternaria species*)、リゾープス属の種(*Rhizopus species*)、ムコール属の種(*Mucor species*)、ペシロミセス属の種(*Paecilomyces species*)、サッカロミセス属の種(*Saccharomyces species*)、トリコデルマ・ビリデ(*Trichoderma viride*)、ケトミウム・グロボスム(*Chaetomium globosum*)、スタキボトリス・アトラ(*Stachybotrys atra*)、ミロセシウム・ベルカリア(*Myrothecium verucaria*)、オースポーラ・ラクチス(*Oospora lactis*)及び他の汚染性及び木材腐朽菌類(fungi)。特に、アスペルギルス・ニガー(*Aspergillus niger*)、ペニシリウム・フニクロスム(*Penicillium funiculosum*)、トリコデルマ・ビリデ(*Trichoderma viride*)、アルテルナリア・アルテルナタ(*Alternaria alternata*)、の如きカビ類(moulds)及び汚染性菌類(staining fungi)、ケトミウム・グロボスム(*Chaetomium globosum*)、トリコフィトン・メンタグロヒテ(*Trychophyton mentagrophytes*)、コリオルス・ベルシカラー(*Coriolus versicolor*)、コニオフォーラ・セレベラ(*Coniophora cerebe*

材としては、例えば、材木(timber)、製材(lumber)、枕木、電柱、柵、木材カバー(wood covering)、小枝細工(wicker-work)、合板、パーティクルボード、ウェーファーボード、チップボード、指物(joinery)、橋又は家屋建築に一般に使用される木材製品が考えられる。

汚れ及び腐朽から保護される木材とは、例えば、カビ発生(moulding)、腐敗(rotting)、有用な機械的性質、例えば、破断強度、耐衝撃性及び剪断強度の損失、又は臭い、汚れ(staining)、斑点形成及び腐朽(dote)の発生による光学的又は他の有用な性質の減少から保護されることを意味する。これらの現象は多数の微生物により引き起こされる。これらの微生物の下記のものは代表的な例である。アスペルギルス属の種(*Aspergillus species*)、ペニシリウム属の種(*Penicillium species*)、アウレオバシジウム・ブルランス(*Aureobasidium pullulans*)、スクレロフォマ・ピティオフィラ(*Sclerophoma pityophilla*)、パーティシリウム属の種(*Verticillium species*)、アルテルナリア

lla)、ポリア・モンチコーラ(*Poria monticola*)、メルリウス(セルブラ)ラクリマンス(*Merulius (Serpula) lacrymans*)及びレンジテス・トラベア(*Lenzites trabea*)の如き腐朽及び軟腐朽菌類(decay and soft rot fungi)、及びカンジダ・アルビカンス(*Candida albicans*)及びサッカロミセス属の種(*Saccharomyces species*)の如き酵母に対する良好な活性が強調されるべきである。

腐朽から木材を保護するために、木材は本発明に従う組成物により処理される。このような処理は、種々の異なる方法、例えば、木材を密閉した圧力系又は真空系で、熱系又は浸漬系等において処理するか又は、広い種類の表面処理、例えば、木材を木材防腐剤を含有する配合物でブラッシング、浸漬、噴霧又はソーキング(soaking)することにより施される。

本発明の更なる態様においては、木材又は木材製品を微生物による劣化から保護する方法が提供される。この方法は、前記木材又は木材製品に上記の如き相乗性配合物を施すか又は導入させるこ

とより成る。

上記の組成物中の活性成分の含有率は0.01-95重量%、好ましくは0.1-50重量%、更に好ましくは0.1-20重量%、特に好ましくは0.2-15重量%である。本発明に従う組成物は好ましくは溶液の形態で使用される。木材と接触させるのに使用される木材防腐溶液においては、該溶液は上述の如き組成物であるか又は適当な溶媒により組成物から調製され、その際式(I)の化合物の濃度は100ppm乃至10000ppm、特に200ppm乃至5000ppm、好ましくは500ppm乃至1000ppm間で変えることができ、これに対して化合物(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンの濃度は400ppm乃至4000ppm、特に800ppm乃至2000ppm、好ましくは2000ppm乃至4000ppm間で変えることができる。該溶液に第四級アンモニウム表面活性剤を加えるのが最も好都合であり、該第四級アンモニウム塩の濃度は500ppm乃至5000ppm

ブロペン	8.8g
アモブレン469®	298g
プロピレングリコール	
モノメチルエーテル	
[メチルプロキシトール	
(Methylproxithol)]	400g
セムルゾル NP10®	125g
蒸留水	1ℓとするのに十分な量

アザコナゾール44gを400gのメチルプロキシトール、125gのセムルゾルNP10®及び298gのアモブレン469®の混合物に少しずつ加えた。次いで、(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペン8.8gを攪拌しながらこの混合物に少しずつ加えた。成分の完全な混合の後、蒸留水を1リットルとなるように加えた。

実施例2

ローデウオッドSA40469®	250g
サンプラス®	750g
ローデウオッドSA40469®250mℓを	

0ppm、特に1000ppm乃至25000ppm、好ましくは2500ppm乃至10000ppm間で変えることができる。

下記の実施例は本発明を説明することを意図しており、本発明の範囲を限定することを意図していない。特記しない限りすべての部は重量による。

A) 組成物実施例

下記実施例は、本発明に従う多数の有用な相乗的配合物を説明する。下記実施例において、アモブレン469®(Armoblen469®)はジメチルジココ(dicoco)アンモニウムクロライド及びベンザルコニウムクロライドの水性溶液の商標であり、セムルゾルNP10®(Cemulsol NP.10®)は、分子当たり10個のエトキシ単位を含むエトキシ化ノニルフェノールの商標である。

実施例1

アザコナゾール	44g
(E)-1-ブロム-3-	
エトキシカルボニルオキシ-	
1,2-ジヨード-1-	

サンプラス®750mℓと完全に混合する。

上記のローデウオッドSA40469®(Rodewod SA 40469®)は、1リットル当たりアザコナゾール44g、アモブレン469®298g、メチルプロキシトール400g、セムルゾルNP10®125g及び蒸留水1リットルとするのに十分な量を含有する配合物の商標である。サンプラス®(Sanplas®)は、(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペン73-77%及び溶媒担体23-27%を含有する配合物の商標である。

同様にして、ローデウオッドSA40469®333g及びサンプラス®666gから出発する組成物、ローデウオッドSA40469®500g及びサンプラス®500gから出発する組成物も製造する。

上記の組成物を適当な溶媒又は溶媒混合物で希釈して所望の濃度の活性成分を有する溶液を得る。

B) 生物学的実施例

使用した試験方法はJWPA標準Ⅱである。第

1の実験においては、アザコナゾール含有配合物ローデウオッドSA40469[®]及び(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-ブロベン含有配合物サンブラス[®]を別々に試験する。次いで、上記実施例2に記載の如き組み合わせ配合物を同じJWPA標準Ⅱ法に従って試験する。これらの試験の結果を評価するのに使用される評価点システムは下記の通りである。

- 0: 試験材料上に菌類増殖なし
 1: 試験材料の側部に菌類増殖
 2: 表面の1/3未満に菌類増殖
 3: 表面の1/3以上に菌類増殖

結果

ローデウオッド(Rodevot)SA40469[®]

活性成分

(a.i.)

の濃度	As	Pe	Rh	Au	Gl
0.1%	1.3	0.8	3.0	1.5	1.0
0.05%	1.7	1.0	3.0	1.5	1.8

サンブラス[®](Sanplas[®])

活性成分

(a.i.)

の濃度

0.2%	3	3	3	3	3
------	---	---	---	---	---

As: アスペルギルス・ニガー(Aspergillus niger)

Pe: ペニシリウム・フニクロス(Penicillium funiculosum)

Rh: リゾープス・ジャパニクス(Rhizopus javanicus)

Au: アウロバシジウム・プルランス(Aurobasidium pullulans)

Gl: グリオクラジウム・ビレンス(Gliocladium virens [トリコデルマ・ビリデ(Trichoderma viride)])

a. i. : 活性成分

実施例 4

麦芽寒天7.2 mlを含む小さなペトリ皿(直径55 mm)で、活性成分及びその混合物の試験管内活性を試験する。無菌フラスコにおいて50%エタノール中の試験化合物のストック溶液をつくる。活性成分アザコナゾール及びプロビコナゾールはそのまま使用するが、これに対して活性成分(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-ブロベンは前記した配合物サンブラス[®]の形態で使用する。これらの溶液を安定化させるために、前記表面活性剤アーモブレン469[®]は、式(1)の活性成分に対するアーモブレン469[®]中の前記アンモニウム成分の重量比が5となるような量で添加される。更なる希釈物を無菌の蒸留水により調製する。試験溶液(0.8 mlの容量の)を、加温した麦芽寒天にこの培地が固化する直前に加える。この固化は約50℃で起こる。活性成分の最終濃度は下記の表に記載されている。ペニシリウム・フニクロス(Penicillium funiculosum)を試験菌として使用

組合わせ

ローデウオッド(Rodevot)SA40469[®] (Sanplas[®])

活性成分(a.i.)の濃度

	As	Pe	Rh	Au	Gl
0.1%	1.3	0.8	3.0	1.5	1.0
0.2%	0	0	0.3	0.7	0
0.05%	1.7	1.0	3.0	1.5	1.8
0.2%	0	0	0.5	0.8	0

予想される評価点

実際に得られた評価点

予想される評価点

実際に得られた評価点

する。無菌の蒸留水中に或る量の分生子を懸濁させることにより接種物を調製する。孢子懸濁液に予め浸漬した針によりペトリ皿の中心で各ペトリ皿に接種する。化合物の活性は、 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で15日間の後菌成長の直径を測定することにより評価する。相対的活性は、菌成長なし(直径は0である)を100%とみなすことにより計算した。予想される活性Eは、いわゆるコルビー(Colby)の式[コルビー、エス・アール、ウィードズ1967、15、20-22(Colby, S.R., Weeds 1967, 15, 20-22)]:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

式中、X及びYは単独で試験したときの活性成分の各々について得られた活性を表す、を使用することにより計算された。実測された活性が上記の計算された活性を越えるならば、相乗効果が認められる。

下記の表に、活性成分の多数の混合物及び多数の活性成分単独についての相対的活性及び計算さ

れた活性を示す。これらの表において、すべての濃度はppmで与えられる。

表 1

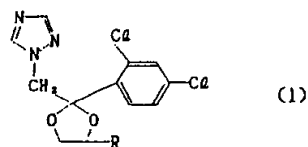
製 品	濃 度	活 性	
		測定値	計算値
プロピコナゾール	1	0	
	0.75	0	
	0.5	0	
サンブラス®	8	70	
	6	50	
	4.5	34	
	4	32	
	3	25	
	2	21	
	1	10	
	0.75	9	
	0.5	6	
	1+8	100	70
	1+6	100	50
プロピコナゾール + サンブラス®	1+4	100	32
	1+1	100	10
	0.75+6	100	50
	0.75+4.5	100	34
	0.75+3	100	25
	0.75+0.75	44	9
	0.5+4	100	32
	0.5+3	100	25
	0.5+2	53	21
	0.5+0.5	100	6
	対照蒸留水	0	
	対照エタノール	0	

表 2

製 品	濃 度	活 性	
		測定値	計算値
アザコナゾール	1	0	
	0.75	0	
	0.5	0	
サンブラス®	8	70	
	6	50	
	4.5	34	
	4	32	
	3	25	
	2	21	
	1	10	
	0.75	9	
	0.5	6	
	1+8	100	70
	1+6	100	50
アザコナゾール + サンブラス®	1+4	100	32
	1+1	100	10
	0.75+6	100	50
	0.75+4.5	100	34
	0.75+3	100	25
	0.75+0.75	84	9
	0.5+4	78	32
	0.5+3	49	25
	0.5+2	42	21
	0.5+0.5	37	6
	対照蒸留水	0	
	対照エタノール	0	

本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

1. 活性成分として、(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンと式



式中、Rは水素又はC₁-C₃アルキルである、の化合物又はその酸付加塩を含有して成る木材防腐組成物。

2. Rが水素又はn-プロピルである上記1に記載の組成物。

3. 式(1)の化合物と(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-1-プロペンとの重量比が10:1乃至1:10の範囲にある上記1に記載の組成物。

4. 式(1)の化合物と(E)-1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード

ー1ープロペンとの重量比が5:1乃至1:1の範囲にある上記1に記載の組成物。

5. 活性成分の全量が0.2〜15重量%の範囲にある上記1〜4

6. 木材防腐において同時に又は個別に又は引き続いて使用するための組み合わせとして上記1に記載の式(I)化合物と(E)ー1ーブロムー3ーエトキシカルボニルオキシー1,2ージヨードー1ープロペンを含有する製品。

7. 上記1に記載の式(I)の化合物と(E)ー1ーブロムー3ーエトキシカルボニルオキシー1,2ージヨードー1ープロペンを木材又は木材製品に施布するか又は導入することより成る木材又は木材製品を防腐する方法。

8. 上記1〜5のいずれかに記載の組成物を木材又は木材製品に施布するか又は導入することより成る木材又は木材製品を防腐する方法。

9. 上記1〜5のいずれかに記載の組成物を施布されているが又は導入されている木材又は木材製品。

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

//(A 01 N 47/06
43:653)

⑦発明者 伊 藤

稔 神奈川県川崎市麻生区王禅寺2423-127